

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-060988

(43)Date of publication of application : 01.03.1990

(51)Int.Cl.

C09K 11/54

C30B 29/62

H01J 29/20

(21)Application number : 63-214010

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 29.08.1988

(72)Inventor : YOSHINAKA MINORU  
ASAKURA EIZO  
OKU MITSUMASA  
HAMABE TAKESHI  
YAGI JUN  
SATO TAKASHIGE

## (54) PHOSPHOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a phosphor which emits light with low-speed electron beams and is useful for the instruments of automobiles, aircraft, etc., wall television sets, fluorescent display tubes, etc., by using ZnO whiskers each comprising a core and acicular crystal parts extended from this core in a different directions as a base.

**CONSTITUTION:** This phosphor is formed by using ZnO whiskers each composed of a core and acicular crystal parts extended from this core in axial directions for example, ZnO whiskers of a tetrapod structure having the number of axial directions of 4, a diameter of the base of an acicular crystal part of 0.7-14 $\mu$ m and a length from this base to the tip of 3-200 $\mu$ m, as a base. The ZnO whiskers can be formed by heating a metallic zinc powder having an oxide film on the surface in an oxygen-containing atmosphere.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-60988

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 K 11/54  
C 30 B 29/62  
H 01 J 29/20

識別記号

CPB

庁内整理番号

7215-4H  
8518-4G  
6680-5C

⑭ 公開 平成2年(1990)3月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全3頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体

⑯ 特 願 昭63-214010

⑰ 出 願 昭63(1988)8月29日

⑱ 発 明 者	芳 中	實	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	朝 倉	栄 三	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	奥	光 正	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	浜 辺	猛	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	八 木	順	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 藤	隆 重	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社		大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝		外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 核部と、この核部から異なる複数軸方向に伸びた針状結晶部からなる酸化亜鉛ウィスカーを主体とした蛍光体。

(2) 針状結晶部の基部の径が $0.7 \sim 1.4 \mu\text{m}$ であり、前記針状結晶部の基部から先端までの長さが $3 \sim 2.00 \mu\text{m}$ である特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

(3) 複数軸方向の軸数が4である酸化亜鉛ウィスカーを主体とした特許請求の範囲第1項または第2項記載の蛍光体。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、自動車のスピードメータ、カラーテレビ用ブラウン管、ディスプレイ等に用いられる蛍光体に関する。

さらに詳しくは、低速電子線で発光する酸化亜

鉛(ZnO)系蛍光体の改良に関する。

従来の技術

従来より、ZnOは低速電子線で発光する唯一の蛍光体で、ZnO:Zn系について、青緑と赤が実用化の段階に入ってきている。

また、ZnOにGa、Cd、Cu、Y、S、Ag、Mn、In、Mg、F、Oその他の元素を複合することにより発光色を変える試みなどがおこなわれている。

これらに用いられるZnOの形状は、大体、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒状や針状であった。

発明が解決しようとする課題

ところが、これまで検討されてきたZnO系低速電子線蛍光体の一般的問題点はその輝度、寿命、発光効率の悪さに収約される。

課題を解決するための手段

本発明者らは、上記問題点に鑑み、つぶさに研究を行った結果次の手段を発明した。

すなわち、核部とこの核部から異なる複数軸方向に伸びた針状結晶部からなるZnOウィスカー

を主体として蛍光体とする。また、針状結晶部の基部の径が $0.7 \sim 1.4 \mu\text{m}$ であり、前記針状結晶部の基部から先端までの長さを $3 \sim 200 \mu\text{m}$ とする。さらには、複軸方向の軸数が4なるZnO whiskerを主体とする。

以上の手段により、極めて優れた蛍光体が実現された。

即ち、本発明に用いるZnO whiskerは、表面に酸化皮膜を有する金属亜鉛粉末を酸素を含む雰囲気下で加熱処理して生成させることができる。得られたZnO whiskerはみかけの嵩比重 $0.02 \sim 0.1$ を有し、 $70 \sim 100\%$ 以上の高収率で極めて量産的である。第1図はその電子顕微鏡写真を示す。上記の形状的、寸法的特長が明確に認められる。(以下、テトラポット構造と表記する。)

本発明のZnO whiskerの通常生成品の抵抗値は、バルク値で $1 \sim 50 \Omega\text{-cm}$ 、圧粉状態で( $5 \text{ kg/cm}^2$ の圧粉) $10^3 \sim 10^6 \Omega\text{-cm}$ であるが、Al, Li, Cu等をドーピングすることによりバルク値で $10^{-2} \sim 10^{11} \Omega\text{-cm}$ まで変えることができる。

元素、窒素族元素、バナジウム族元素、炭素族元素、チタン族元素、アルミニウム族元素、亜鉛族元素、銅族元素を適当な方法で加えることができる。特にこの場合、ガリウム元素と、アルカリ土類元素、希土類元素を添加すると極めて有効である。

蛍光体としては、テトラポット状ZnO whiskerをそのままスラリー等にして塗布する方法、テトラポット状ZnO whiskerと上記添加物を混合して塗布する方法、テトラポット状ZnO whiskerと上記添加物を充分混合し、加熱処理( $500^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ /数時間)した後、必要に応じて、圧縮工程や粉砕工程を入れた後塗布する方法などがある。

ところで、ZnO whiskerの針状結晶部が3軸あるいは、2軸、さらには1軸のものが混入する場合があるがこれは4軸の一部が工程で折損したものである。また板状品の結晶が認められる場合もある。通常の方法で生成したテトラポット状ZnO whiskerのX線回折図をとると、すべて酸化亜鉛のピークを示し、一方、電子線回折の結

晶特性は、バルク値で $10^{-2} \sim 10^3 \Omega\text{-cm}$ のとき特に顕著となる。

本発明のテトラポット状ZnO whiskerは、それ自体Zn過剰のn型半導体と考えられ、そのままでZnO:Znの蛍光体となる。

さらに他の元素を所定量添加したり、混合することにより蛍光特性や色を変えることができる。すなわちその他の元素を加えるための原料として、硝酸銀、硫化銀、ハロゲン化銀等の銀化合物、Mnの硝酸塩やケイ酸塩、硝酸ガリウム、硫化ガリウム、ハロゲン化ガリウム等のガリウム化合物、アルカリ金属(Na, K, Li, RbおよびCs)およびアルカリ土類金属(Ca, Mg, Sr, Zn, Cd, およびBa)の塩化物、臭化物、灰化物、および弗化物、並びに硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酸化アルミニウム、ハロゲン化アルミニウム等のアルミニウム化合物、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ 、酸化アワセオジウム等の金属酸化物があり、その他の元素として希土類元素、ハロゲン族元素、酸素族元素、マンガン族元素、クロム族

元素も転移、格子欠陥の少ない単結晶性を示した。又、不純物の含有量も少なく、原子吸光分析の結果、酸化亜鉛が99.98%であった。

次に、大きなwhisker(長さ $200 \mu\text{m}$ より大で、径が $1.4 \mu\text{m}$ より大)が大きな割合を占める系では、蛍光面の生地が粗となり好ましくない。一方、小さなwhisker(長さが $3 \mu\text{m}$ より小さく、径が $0.7 \mu\text{m}$ より小)が大きな割合を占める系では、輝度や寿命それに発光効率の低下が著しくなり、使用できない。また、特性的には、長さ $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 分布品より $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 分布品の方が優れ、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ より $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の方が優れる。

#### 作用

本発明の蛍光体は、高純度の抵抗値ZnOであるため低速度電子線で発光する。しかもすべての粒子が形の整ったテトラポット状単結晶で、無色透明な結晶であるため透光性が極めてよく、重なり深部の発光が表面までよく届くため輝度と、発光効率が極めて良い。また、比較的粗い粗子で、

比表面積の小さい完全な単結晶であるため、劣化要因が極少で寿命が著しく向上する。

#### 実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

酸素濃度を制御した雰囲気中でテトラポット状  $ZnO$  ウィスカーを得た。針状結晶部の基部の径は  $2 \sim 8 \mu m$  に分布し、基部から先端までの長さは  $10 \sim 80 \mu m$  に分布していた。このウィスカーの抵抗値は圧粉状態 ( $5 kg/cm^2$ ) で  $10^4 \Omega \cdot cm$  であった。

このウィスカーを蛍光表示管の陽極導体上に被着させて蛍光表示管に実装し、アノード電圧を  $30 V$  印加したときの輝度と、発光効率を評価した。さらに、 $500 Hr$  連続使用後の輝度劣化を評価して、それぞれ第 1 表に示した。

#### 比較例 1

市販のルミネセンスグレードの  $ZnO$  粉を用い

#### 発明の効果

本発明は、昨今自動車、航空機、壁かけテレビ、蛍光表示管等で、特に低電圧を発光させる低速電子線蛍光体へのニーズが高まる中で、極めて有効な手段を提供する発明であり、その産業性は大きなものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は酸化亜鉛ウィスカーの結晶の構造を示す電子顕微鏡写真である。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 幸 ほか 1 名

て、実施例 1 と同様の評価を実施した。その結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 のウィスカー  $1 g$  と、 $Ga_2O_3$   $2.2 g$  と、 $CdCO_3$   $0.2 g$  と  $Eu_2O_3$   $0.02 g$  を混合し、 $1300^\circ C$  で  $25 Hr$  焼成し、粉砕して蛍光体とした。

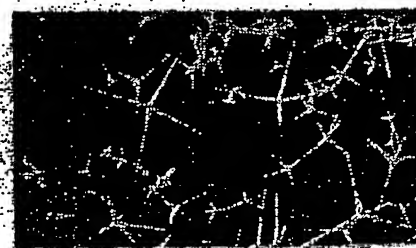
次に、実施例 1 と同様の評価を行なった。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	輝度 (比) (ピーク強度)	発光効率 (比)	寿命 ( $500 Hr$ 後) (の輝度劣化)
実施例 1	130	125	0.91
実施例 2	133	126	0.88
比較例 1	100	100	0.79

注) 寿命は、 $500 Hr$  後の輝度を初期の輝度で除したもの。

第 1 図



10  $\mu m$